

Б. Г. КАРПОВ, С. Е. КРАСИКОВ и А. Н. ФЕДОРОВА

АНАЛИЗ АФФИНИРОВАННОГО ОСМИЯ

Методы отделения осмия от других металлов платиновой группы основаны, как известно, на способности этого металла образовывать летучую четырехокись. В зависимости от условий операции аффинажа, получаемая четырехокись осмия, служащая первым продуктом при получении чистого осмия, может быть несвободной от примесей рутения, образующего, аналогично осмию, летучую четырехокись. Это обстоятельство необходимо иметь в виду при аналитическом исследовании аффинированного осмия. Другие примеси, могущие загрязнять аффинированный металл, будут обусловлены той методикой, которая применяется для перехода от четырехокиси осмия к металлу. В случае поглощения паров четырехокиси осмия раствором щелочи с дальнейшим выделением осмийтетрамина, прокаливанием которого в токе водорода получается металл, загрязнение его может быть обусловлено примесями железа и кремнекислоты, всегда содержащихся в применяющейся щелочи. Необходимо также учитывать возможность загрязнения аффинированного осмия следами металлов платиновой группы и солями бария, что обуславливается несовершенством аппаратуры и неаккуратной работой при отгонке четырехокиси, сопряженной с возможностью перебрызгивания раствора из перегонного сосуда.

Исходя из вышеизложенного, нами и были поставлены описываемые ниже опыты при разработке методики анализа аффинированного осмия.

Учитывая недостаточную полноту и разноречивость данных различных авторов о возможности образования четырехокиси рутения при прокаливании этого металла,^{1 2 3} нами было исследовано влияние продолжительного прокаливания в токе кислорода как на чистый рутений, так и на смесь его со значительным количеством осмия. При этих опытах

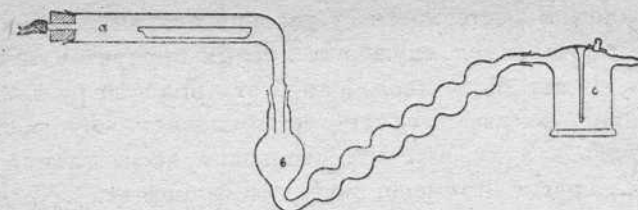
¹ R. Gilchrist. Bureau of Standards Research Paper № 125, перевод: Р. Джилкрист. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., 9, 161.

² E. Wichers, R. Gilchrist and Wm. H. Swendger. Technical. Publication Amer. Inst. Min. and Met. Eng. № 87, March 1928. Е. Уичерс, Р. Джилкрист и В. Свенджер. Там же, 11, 233.

³ R. Charonnat. Ann. de Chim., XVI, 1931, p. 15.

выяснилось, что образования четырехоксида рутения не наблюдается даже при температуре начала размягчения трубки тугоплавкого стекла (около 750°), в которой производилось прокаливание. Аппаратура, которой мы пользовались при описанных опытах, а в дальнейшем при анализе осмия, изображена на фиг. 1.

Навеска исследуемого вещества в фарфоровой глазурованной лодочке помещалась в трубку из тугоплавкого стекла (а) около 30 см длиной с оттянутым концом, соединенным с поглотительными сосудами (b) и (c), содержащими: (b) — HCl 1:1, а склянка (c) — раствор NaOH со спиртом. Для нагревания мы пользовались газовыми горелками и для равномерного прогревания трубки применяли закрывание ее кафелями. Кислород поступал в прибор под некоторым давлением из газометра.



Фиг. 1.

Приводим цифровой материал некоторых опытов.

Навеска чистого рутения — 0.1533 г прокаливалась при описанных условиях в токе кислорода в течение часа, затем восстанавливалась в токе водорода и охлаждалась в угольной кислоте. Вес рутения после опыта = 0.1533 г. Путем одновременного осаждения сульфидов рутения и осмия из титрованных растворов и последующего восстановления сульфидов была получена тесная смесь, содержащая рутений и осмий. Из навески такой смеси = 2.2600 г, заключавшей в себе 0.0625 г Ru, после удаления осмия, получено 0.0624 г рутения.

Эти цифры показывают, что образования четырехоксида рутения в описанных условиях не наблюдается; последнее подтверждается также отсутствием характерной для хлоридов рутения окраски в поглотительном сосуде с соляной кислотой.

Для анализа аффинированного осмия мы предлагаем следующую схему:

Навеска исследуемого металла в 10—15 г в фарфоровой глазурованной лодочке вносится в трубку описанного прибора и через прибор пропускается ток кислорода. В поглотительные сосуды наливается 20% раствор NaOH с добавкой спирта. Нагревание трубки следует вести вначале осторожно, начиная с одного конца и все время следя за тем, чтобы ток кислорода был достаточен для устранения обратного пересасывания

жидкости из приемников, так как реакция окисления, связанная с поглощением кислорода, идет энергично. При недостаточном токе кислорода наблюдается потемнение трубки, обусловленное разложением четырехоксида, исчезающее в дальнейшем при усилении тока кислорода и более энергичном прогревании. К концу операции прогревание трубки следует производить полным огнем горелок. Вся операция окисления осмия занимает при указанных навесках около двух часов. Внешним признаком полного выжигания осмия служит исчезновение синей побежалости нелетучего остатка. По окончании выжигания вся четырехокись осмия переводится из трубки током кислорода и осторожным прогреванием оттянутого конца в поглотители, после чего трубка и поглотители могут быть разъединены. Восстановление нелетучего остатка водородом производится в той же трубке, после предварительного вытеснения кислорода током угольной кислоты. Полнота выжигания осмия устанавливается постоянством веса нелетучего остатка при повторном прокаливании в тех же условиях.

Осмий, содержащийся в поглотителях определяется в случае надобности, обычным методом.¹

Анализ нелетучего остатка ведется следующим путем. Учитывая возможность присутствия солей бария, нелетучий остаток обрабатывается слабой соляной кислотой (1:3) при нагревании. Нужно заметить, что указанный остаток легко и без потерь переносится из лодочки в стакан. В солянокислой вытяжке определяется Fe^{+++} и Ba^{++} общепринятым способом.

После обработки соляной кислотой следует обработка плавиковой и серной кислотами для удаления кремневой кислоты. Обычно серная кислота удаляется полностью, остаток прокаливается и содержание кремневой кислоты определяется по разности.

В виду того, что нет уверенности в полном извлечении железа соляной кислотой, остаток после обработки плавиковой кислотой, сплавляется с пиросульфатом калия. При этом переходит в раствор железо и родий. Родий из раствора осаждается сероводородом, а железо, в дальнейшем, аммиаком.

Остаток от сплавления с пиросульфатом сплавляется с содой, плав выщелачивается водой и фильтруется.

В фильтрате, в случае его окрашивания в оранжевый цвет, обусловленный присутствием рутения, этот последний определяется путем осаждения сульфида с последующим его прокаливанием.

Остаток на фильтре осторожно обрабатывается слабой соляной кислотой и промывается водой. В солянокислом растворе определяется барий, содержащийся в анализируемом материале в виде сульфата.

¹ Труды Аналит. Комиссии. Изв. Инст. по изуч. платины и др. благород. мет., 9, 104. См. также Э. Х. Фрицман. Количественное определение осмия. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., 6, 119.

В этом растворе железа уже не содержится. Нерастворимый в соляной кислоте остаток может содержать платиновые металлы, кроме родия, которые разделяются по ранее предложенным методам,¹ если содержание их значительно. Аналитическое исследование образца аффинированного осмия, имевшегося в нашем распоряжении, по описанному методу, при навесках от 3 до 16 г, дало следующие результаты:

Найдено (по разности при взвешивании не восстановленного нелетучего остат- ка)	Os	I — 99.59%		
		II — 99.58		
		III — 99.60		
	Os	I — 99.62%	II — 99.62%	(при восста- новленном в токе водо- рода нелету- чем остатке)
	SiO ₂	I — 0.24	II — 0.26	
	Fe	I — 0.04	II — 0.04	
	BaSO ₄	— 0.10		
	Pt	нет		
	Ir	меньше 0.01		
	Rh	меньше 0.01		
	Ru	— нет		
		Сумма 100.02%		

(Поступило в Редакцию 20 января 1984 г.)

¹ Труды Аналит. Комиссии. Изв. Инст. по изуч. плат. и др. благород. мет., 9 и 11.